(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-245391

(43)公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

C07H 17/075 A61K 31/70 C07H 17/075 A61K 31/70

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 25 頁)

(21)出願番号

特顏平9-47963

(71)出顧人 000002886

(22)出願日

平成9年(1997)3月3日

大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 高垣 秀次

千葉県佐倉市六崎826-18

(72)発明者 中西 滋典

千葉県佐倉市大崎台3-18-9

(72)発明者 青木 康夫

千葉県四街道市和良比772 グランリオE

-201

(72)発明者 木村 信之

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-102

(74)代理人 弁理士 髙橋 勝利

# (54) 【発明の名称】 7-グリコシロキシベンゾビラン誘導体を有効成分とする糖尿病治療剤

### (57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、毒性が低く、優れた治療作用を有する糖尿病治療剤を提供することにある。

【解決手段】 一般式(I)

【化1】

(但し、式中、 $R_1$ は水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_3$ はグルコシル基、マンノシル基、ガラクトシル基からなる群から選ばれる水酸基が保護された又は未保護のグリコシル基である。)で表される7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【特許請求の範囲】 【請求項1】 一般式 (I)

【化1】

(但し、式中、 $R_1$ は水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_3$ はグルコシル基、マンノシル基、ガラクトシル基からなる群から選ばれる水酸基が保護された又は未保護のグリコシル基である。)で表される7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項2】  $R_1$ が水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_2$ が水素原子又はアラルキル基である請求項1に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項3】  $R_1$ が水素原子又はアシル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基である請求項1に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項4】  $R_1$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基である請求項1に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項5】 アシル基がアルカノイル基であり、アラルキル基がベンジル基である請求項1~3のいずれか1項に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項6】  $R_1$ が炭素数 $1\sim12$ のアルキル基である請求項1、2、又は4に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項7】  $R_1$ が炭素数5~8のシクロアルキル基である請求項1、2、又は4に記載の7 - グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項8】  $R_1$ が炭素数2~10のアルケニル基である請求項1、2、又は4に記載の7-グリコシロキシ

ベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を 有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項9】 R₂が水素原子である請求項6~8のいずれか1項に記載の7−グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項10】  $R_2$ が炭素数 $1\sim12$ のアルキル基である請求項1、3、又は4に記載の $7\sim7$ リコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項11】  $R_2$ が炭素数5~8のシクロアルキル基である請求項1、3、又は4に記載の7 - グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項12】  $R_2$ が炭素数2~10のアルケニル基である請求項1、3、又は4に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項13】  $R_1$ が水素原子である請求項10 $\sim$ 1 2のいずれか1項に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項14】 R₃がグルコシル基である請求項1~ 13のいずれか1項に記載の7ーグリコシロキシベンゾ ピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成 分とする糖尿病治療剤。

【請求項15】  $R_3$ がマンノシル基である請求項1~ 13のいずれか1項に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項16】 R₃がガラクトシル基である請求項1 ~13のいずれか1項に記載の7-グリコシロキシベン ゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効 成分とする糖尿病治療剤。

【請求項17】  $R_3$ が未保護のグリコシル基である請求項 $1\sim13$ のいずれか1項に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

【請求項18】  $R_3$ がアシル基又はアラルキル基で保護されたグリコシル基である請求項 $1\sim13$ のいずれか 1項に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ベンゾピラン誘導体の7位水酸基と6炭糖誘導体とのグリコシル化反応により得られる7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体、又はその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来より糖尿病治療剤としては、インシ ュリン、スルホニルウレア系化合物及びビグアナイド系 化合物が知られている。しかしながら、インシュリンは 経口投与が困難であり、スルホニルウレア系化合物は強 力な血糖低下作用を有するが、しばしば重篤かつ遷延性 の低血糖を惹き起こすため問題となっており、またビグ アナイド系化合物は重篤な乳酸アシドーシス及び低血糖 を惹き起こすため現在ではほとんど用いられていない。 【0003】従って、糖尿病患者に対しては、食事療法 及び運動療法を中心に治療がなされているのが現状であ る。一方、本発明者らは本発明化合物を包含する、種々 のベンゾピラン誘導体並びにその生理学的に許容される 塩が優れた抗アレルギー作用を有することを見い出し (WO92/13852、US5428059)、更に 本発明に関わる7ーグリコシロキシベンゾピラン誘導体 並びにその生理学的に許容される塩が、優れた抗アレル ギー作用を有することを報告している(US55805 52)が、本発明に関わる7-グリコシロキシベンゾピ ラン誘導体が糖尿病治療作用を有することは、従来全く 知られていなかった。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は、毒性が低く、優れた治療作用を有する糖尿 病治療剤を提供することにある。

### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、医薬品として更に有用な化合物を提供するため、WO92/13852号、US5428059号に記載したベンゾピラン誘導体の7位水酸基と6炭糖誘導体とのグリコシル体を多数合成し、それら化合物の糖尿病治療作用及び安全性を検討した結果、下記一般式(I)で表される7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体が極めて優れた糖尿病治療作用を有するとともに、その毒性が低いことを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、

(1) 一般式(I)

[0007]

【化2】

【0008】(但し、式中、 $R_1$ は水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_3$ はグルコシル基、マンノシル基、ガラクトシ

ル基からなる群から選ばれる水酸基が保護された又は未 保護のグリコシル基である。)で表される7-グリコシ ロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容され る塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0009】(2)  $R_1$ が水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基であり、 $R_2$ が水素原子又はアラルキル基である(1)に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0010】(3)  $R_1$ が水素原子又はアシル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基である(1)に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0011】(4)  $R_1$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基である(1) に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0012】(5) アシル基がアルカノイル基であり、アラルキル基がベンジル基である(1)~(3)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0013】(6)  $R_1$ が炭素数 $1\sim 12$ のアルキル基である(1)、(2)、又は(4)に記載の7-グリコシロキシベンゾビラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

(7)  $R_1$ が炭素数5~8のシクロアルキル基である (1)、(2)、又は(4)に記載の7-グリコシロキ シベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0014】(8)  $R_1$ が炭素数2 $\sim$ 10のアルケニル基である(1)、(2)、又は(4)に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0015】(9) R₂が水素原子である(6)~(8)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0016】(10)  $R_2$ が炭素数 $1\sim12$ のアルキル基である(1)、(3)、又は(4)に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0017】(11)  $R_2$ が炭素数5~8のシクロアルキル基である(1)、(3)、又は(4)に記載の7ーグリコシロキシベンゾビラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0018】(12) R₂が炭素数2~10のアルケニル基である(1)、(3)、又は(4)に記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0019】(13)  $R_1$ が水素原子である(10)  $\sim$ (12) のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0020】(14) R<sub>3</sub>がグルコシル基である

(1)~(13)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0021】(15) R3がマンノシル基である

(1)~(13)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0022】(16) R₃がガラクトシル基である

(1)~(13)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0023】(17)  $R_3$ が未保護のグリコシル基である(1)  $\sim$ (13) のいずれか1つに記載の7 - グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤、

【0024】(18) R₃がアシル基又はアラルキル基で保護されたグリコシル基である(1)~(13)のいずれか1つに記載の7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする糖尿病治療剤である。

【0025】本発明の一般式(1)において、R1は、水素原子、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基である。アシル基の例としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等で表されるアルカノイル基、ベンゾイル基、あるいは置換基を有してもよいベンゾイル基(例、pーメトキシベンゾイル基、pーニトロベンゾイル基、pークロロベンゾイル基、pーニトロベンゾイル基等)等のアロイル基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、等のアシル基が挙げられる。好ましくはアルカノイル基であり、特に好ましくはアセチル基である。

【0026】アルキル基の例としては、非環式のアルキル基であれば、鎖状でも枝分かれしたアルキル基でも良く、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、sーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、2-メチルペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

【0027】シクロアルキル基としては、側鎖のないも

のでも枝分かれしているものでもよく、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等の無置換のシクロアルキル基、4-メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル等のアルキル置換体が挙げられる。好ましくは、環を構成する炭素数もしくは環を構成する炭素数と側鎖の炭素数の合計の炭素数が5~8のシクロアルキル基が挙げられる。特に好ましくは4-メチルシクロヘキシルが挙げられる。

【0028】アルケニル基の例としては、鎖状でも枝分かれしたアルケニル基でも良く、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノニル基、デセニル基、3-メチルー2-ブテニル基、ゲラニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数2~10、よりに好ましくは炭素数6~10のアルケニル基が挙げられる。

【0029】アラルキル基の例としては、水酸基の保護基として用いられるものとして、無置換のベンジル基、あるいは置換基を有するベンジル基(例、pーメトキシベンジル基、pーメチルベンジル基、pークロロベンジル基、pーニトロベンジル基等)等が挙げられる。好ましくは無置換のベンジル基が挙げられる。

【0030】また、一般式(I)において、R₂は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基である。アルキル基の例としては、鎖状でも枝分かれしたアルキル基でも良く、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、sーブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、2ーメチルペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

【0031】シクロアルキル基としては、側鎖のないものでも枝分かれしているものでもよく、例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等の無置換のシクロアルキル基、4-メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル等アルキル置換体が挙げられる。好ましくは、環を構成する炭素数もしくは環を構成する炭素数と側鎖の炭素数の合計の炭素数が5~8のものが挙げられる。特に好ましくは4-メチルシクロヘキシルが挙げられる。

【0032】アルケニル基の例としては、鎖状でも枝分かれしたアルケニル基でも良く、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノニル基、デセニル基、3-メチル-2-ブテニル基、ゲラニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数6~10のアルケニル基が挙げられる。

【0033】アラルキル基の例としては、水酸基の保護 基として用いられるものとして、無置換のベンジル基、 あるいは置換基を有するベンジル基(例、p-メトキシ ベンジル基、p-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等)等が挙げられる。好ましくは無置換のベンジル基が挙げられる。

【0034】また一般式(I)において、R₃で表されるグリコシル基としては、グルコシル基、マンノシル基、ガラクトシル基であり、これらグリコシル基の結合に関与しない水酸基の全部又は一部が保護基により保護されていても、されていなくてもどちらでもよい。一般に糖類には、D体、L体の立体異性体が知られているが、これらの異性体も本発明の中に含まれる。グリコシル基の原料となる6炭糖誘導体は、グルコース、マンノース、ガラクトースであり、これらの水酸基の全部又は一部が保護基により保護されていても、されていなくでも良いが、未保護のグリコシル基がより好ましい。

【0035】本発明化合物である7ーグリコシロキシベンゾピラン誘導体は、ベンゾピラン誘導体の7位にこれら6炭糖誘導体とがグリコシド結合した化合物であり、このグリコシド結合は、結合様式において、α結合型、β結合型の2種類があるが、本発明の7ーグリコシロキシベンゾピラン誘導体は、いずれでも良く、両方の結合様式を含むものである。

【0036】保護基により保護されたグリコシル基については、保護基の種類として一般に糖類の保護基として用いられるものを挙げることが出来、例えばアシル基、アラルキル基等が好適である。ここでアシル基の例としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等で表されるアルカノイル基、ベンゾイル基、あるいは置換基を有するベンゾイル基(例、pーメトキシベンゾイル基、pークロロベンゾイル基、pーニトロベンゾイル基等)等のアロイル基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等が挙げられ、好ましくはアルカノイル基である。

【0037】アラルキル基の例としては、ベンジル基、あるいは置換基を有するベンジル基(例、p-メトキシベンジル基、p-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等)等が挙げられる。好ましい保護基としてはベンジル基、アセチル基が挙げられ、特に好ましい保護基としてはアセチル基が挙げられ、特に好ましい保護基としてはアセチル基が挙げられ

Z

【0038】好ましいグリコシル基は $R_1$ 、 $R_2$ の置換基の種類によって異なるが、ガラクトース、グルコース、マンノースの順で好ましい。また、保護されているのもよりも、未保護のグリコシル基のほうがより好ましい。一般式(I)において、抗糖尿病活性の点から、好ましい化合物としては、 $R_1$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_3$ はグルコシル基、ガラクトシル基、マンノシル基である化合物が挙げられ、

【0039】より好ましくは、 $R_1$ が水素原子、アルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_2$ が水素原子、アルキル基、又はアルケニル基であり、 $R_3$ はグルコシル基、ガラクトシル基、マンノシル基である化合物が挙げられ、特に好ましくは、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がアルキル基であり、 $R_3$ がグルコシル基である化合物、 $R_1$ がアルキル基であり、 $R_2$ が水素原子であり、 $R_3$ がグルコシル基である化合物、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がアルケニル基であり、 $R_3$ がグルコシル基である化合物、 $R_1$ がアルケニル基であり、 $R_2$ が水素原子であり、 $R_3$ がグルコシル基である化合物、

【0040】 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がアルキル基であり、 $R_3$ がガラクトシル基である化合物、 $R_1$ がアルキル基であり、 $R_2$ が水素原子であり、 $R_3$ がガラクトシル基である化合物、 $R_1$ が水素原子であり、 $R_2$ がアルケニル基であり、 $R_3$ がガラクトシル基である化合物、 $R_1$ がアルケニル基であり、 $R_3$ がガラクトシル基である化合物である。

[0042]

【化3】

【0043】まず、第一工程として、本発明者らによる 先きの出願(WO92/13852、US542805 9)における、7ーヒドロキシベンゾピラン誘導体 (1)と、一般式(2)で表されるハロゲン化6炭糖誘 導体とのグリコシル化反応を行なう。これらのハロゲン 化6炭糖誘導体は、公知の方法(例えばL.J.Haynes,F. H.Newth, Adv. Carbohydr. Chem., 10.207(1955)、W. Korytny k,J.A. Mills, J. Chem. Soc, . 1959.636)により調製するこ とが出来る。

【0044】また、ここで用いられる原料のベンゾピラン誘導体(1)は、本発明者らによるWO92/13852号、US5428059号に詳述された製造方法によって得ることができる。その概略を、以下の(化4)の反応経路に従って説明する。

[0045]

【化4】

$$(a) \qquad (b) \qquad (c) \qquad (d) \qquad (d)$$

【0046】まず、2.4ージヒドロキシアセトフェノン(a)のヒドロキシル基をベンジル基で保護し(b)とする。次に炭酸ジメチルにより増炭反応を行いケトエステル体(c)とし、更に過酸化ベンゾイルと反応させ(d)とする。ここでヒドロキシル基の保護基として用いているベンジル基を水素化分解により脱保護し、酸で処理する事によりベンゾイルオキシ体(e)となる。このベンゾイルオキシ体(e)を、非水系で金属アルコキシドを用いる事によりベンゾイル基の脱離を行い、ベンゾピラン誘導体(f)が得られる。

【0047】また、 $R_1$ のアシル基として、ベンゾイル 基以外のベンゾピラン誘導体(1)を合成するために は、ベンゾピラン誘導体(f)の3位及び7位水酸基の アシル化を行った後、7位アシル基の選択的な脱離によ り目的とする7-ヒドロキシ体が得られる。

【0048】4位がアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基で置換されているものを合成するためには、上記反応にて得られたベンゾピラン誘導体(f)の3位及び7位の水酸基をアシル基により保護した化合物について、4位水酸基のアルキル化、シクロアルキル化、アルケニル化、アラルキル化反応を行えばよい。

【0049】更に3位がアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基で置換されているものを合成するためには、3位アシル基の選択的脱離により、3位水酸基のアルキル化、シクロアルキル化、アルケニル化、アラルキル化反応を行えばよい。このように適宜置換基を導入することによりベンゾピラン誘導体(1)を得ることが出来る。

【0050】こうして、得られたベンゾピラン誘導体 (1)と6炭糖糖誘導体(2)を用いて、公知のケーニ ヒークノール法 (Koenigs-Knorr法) により7位水酸基 をグリコシル化する。このグリコシル化反応では、反応 を促進させる物質として、銀塩を用いた公知のケーニヒ ークノール法 (Koenigs-Knorr法) にて行う事が出来る が、銀塩としては酸化銀、炭酸銀等の銀類が好ましい。 【0051】この反応においては、有機溶媒を反応溶媒 として用いるが、好ましい溶媒としては、ジエチルエー テル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキ サン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメ チルアセトアミド等のアミド系溶媒、アセトニトリル、 プロピオニトリル等のニトリル系溶媒が好適である。反 応が行われる温度は、-20~50℃であるが、好まし くは、0~30℃である。また、反応時間は、通常1~ 30時間である。こうして、一般式(3)の7-グリコ シロキシベンゾピラン誘導体が得られる。

【0052】更に、グリコシル基の水酸基が未保護の化合物を合成する場合は、第2工程として、6炭糖部位の脱ベンジル化、あるいは脱アシル化反応による脱保護反応を行なうが、これは通常の脱ベンジル化あるいは脱アシル化反応により行なわれる。即ち、脱ベンジル化の場合には、水素ガス雰囲気下における金属触媒を用いた水素化分解反応により行なわれる。

【0053】用いられる金属触媒としては、パラジウム、白金、プラチナ等の触媒を挙げることが出来るが、触媒量は、一般式(3)で表される化合物に対して、1~10重量%用いれば良い。水素ガスの気圧は、加圧下で行なうことも出来るが、常圧でも反応は進行する。【0054】反応には、通常溶媒を用いるが、用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジエチロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジエチ

ルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー

テル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸エステル系溶媒が好ましい。反応は、-10~50℃で進行するが、好ましい温度としては、0~30℃を挙げることが出来る。反応は、通常1~5時間で終了する。

【0055】脱アシル化反応については、脱アシル化剤として、塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等のアルコラート系塩基と反応させることにより行なうことができる。

【0056】ここで用いる反応溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が好適である。反応温度は、用いる反応試薬、反応溶媒によって異なり、-10~50℃が好適であるが、更に好ましくは、0~30℃である。また、反応時間は、通常1~5時間である。

【0057】こうして得られる本発明に関わる7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。3,4-ジヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物1)、3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物2)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物3)、

【0058】3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物5)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物6)、3-イソプロボキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物7)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物8)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物9)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物10)、

【0059】3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物11)、3-ウンデカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物12)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベン

ゾピラン-2-オン (化合物13)、3-(シス-4-メチルシ クロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(β-D-グルコピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物1 4)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン (化合物15)

【0060】3-(3- $\wedge$ +セニルオキシ)-4-ヒドロキシ-7- $(\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物16)、3-ゲラニルオキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物17)、3-ベンジルオキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物18)、3-(p- $\chi$ +キシベンジルオキシ)-4-ヒドロキシ-7- $(\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物19)、3,4-ジヒドロキシ-7- $(\tau$ -トラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物20)、3-1-1-ベンゾピラン-1-イング化ラン-1-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングピー-1-ベングロー-1-ベングピー-1-ベングビー-1-ベングロー-

【0061】3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物22)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物23)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物24)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物25)、3-イソプロボキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物26)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物26)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物27)、

【0062】3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物28)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物29)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物30)、3-ウンデカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物31)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物32)、

【0063】 3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラ

【0064】3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物39)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物40)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物41)、3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物42)、3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物43)、

【0065】3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物44)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物4 5)、3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセ チル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物46)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジ ルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物47)、 3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセ チル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物48)、3-デカニルオキシ-4-ベンジ ルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物49)、 3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物50)、

【0066】3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物51)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-

 $7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物52)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物53)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-<math>\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物54)、3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物55)、3、4-ジベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物56)、

【0067】3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物57)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物58)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物59)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物60)、3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシー7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシー7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシー7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシー7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物61)、

【0068】3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラーベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物62)、3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラーO-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物63)、3-イソプロボキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラーO-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物64)、3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラーO-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物65)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラーO-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物66)、

【0069】3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物67)、3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物68)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物69)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベン

ゾピラン-2-オン(化合物70)、

【0070】3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物71)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物72)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物73)、3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物74)、3,4-ジベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物75)、

【0071】3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物76)、3,4-ジヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物77)、3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物78)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物79)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物80)、

【0072】3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物81)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物82)、3-イソプロボキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物83)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物84)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -0-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物85)、

【0073】3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物86)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物87)、3-ウンデカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物88)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -0-グルコピ

ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物89)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物90)、

【0074】3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物91)、3-プロピオニ ルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンソピラン-2-オン (化合物92)、3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テ トラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物93)、3-エトキシ-4-ベ ンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物9 4)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物95)、3-ブトキシ-4-ベンジ ルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-グルコピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物96)、 3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベン ジル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物97)、

【0075】3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7- (テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物98)、3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物99)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物100)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物101)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物102)、

 $(\alpha-D-\nabla 2)$ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物108)、

【0077】3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物109)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物110)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物111)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物112)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物113)、3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物113)、3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7- $(\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物114)、

【0078】3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 115)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物116)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物117)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物118)、3-ウンデカニルオキシ-4-ヒド ロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物119)、3-シクロヘキシルオ キシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物120)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(α-D -マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物121)、

【0079】3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキ シ)-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物122)、3-(3-ヘキ セニルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物12 3) 、3-ゲラニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 124)、3-ベンジルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化 合物125)、3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ヒド ロキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物126)、3,4-ジヒドロキシ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物127)、3-メトキシ -4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物12

【0080】3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ

ピラン-2-オン(化合物129)、3-ベンゾイルオキシ4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物130)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物131)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物133)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物133)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物134)、

【0081】3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テト ラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物135)、3-オクチルオキ シ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物1 36)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物137)、3-ウンデカニルオキ シ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物1 38)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テ トラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物139)、3-(シス-4-メ チルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0 -アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物140)、

【0082】3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキ シ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 141)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物142)、3-ゲラニル オキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マン ノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物143)、3-ベンジルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物144)、3-(p-メトキシ ベンジルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチルα-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物145)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物146)、 【0083】3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テト

【0083】 チアセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物147)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化

合物 148)、3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 149)、3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 150)、3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 151)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -0-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 152)、

【0084】3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物153)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 **154)、3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テ** トラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物155)、3-デカニルオ キシ-4-ペンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物156)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物157)、3-シ クロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-D-ア セチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物158)、

【0086】3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 164)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 165)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -0-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 166)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テト

【0087】3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物169)、3-エトキシ-4-ベ ンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物1 70)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テト ラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物171)、3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 172)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テ トラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物173)、3-オクチル オキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物174)、

【0088】3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -0-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物175)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物176)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-1-(テトラ-1-ベンゾイル-1-1-ベングルオキシ-1-(テトラ-1-ベンゾイル-1-1-ベングルオキシ)-1-(化合物177)、1-(シス-1-1-ベングピラン-1-オン(化合物177)、1-(シス-1-1-ベングイル-1-1-ベングルオキシ-1-(テトラ-1-ベングイル-1-1-ベングルオキシ)-1-ベングルオキシ-1-(アトラ-1-ベングイル-1-1-ベンジルオキシ-1-(アトラ-1-ベングイル-1-1-ベングルオキシ)-1-(アトラ-1-ベングイル-1-1-ベングルオキシ)-1-ベングピラノシルオキシ)-1-(アトラ-1-ベングイル-1-1-ベングルオキシ)-1-(アトラ-1-ベングピラン-1-オン(化合物179)、

【0089】3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物180)、3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物181)、3.4-ジベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物182)、3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物183)、3.4-ジヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物184)、

【0090】3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-

ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 185)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 186)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 187)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 188)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 189)、

【0091】3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7-(テト ラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物190)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物19 1)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベ ンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物192)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物19 3)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベ ンゾイル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物194)、3-ウンデカニルオキ シ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 195)

【0092】3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 196)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 197)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 198)、3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 199)、3-メトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 200)、

【0093】3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物201)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物202)、3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物203)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピ

ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 2 0 4 )、3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 2 0 5 )、3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 2 0 6 )

【0094】3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物207)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物208)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物209)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物210)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾルカキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物210)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物211)、

【0095】3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-ベンジル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物212)、3,4-ジベン ジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-α-D-マンノピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物21 3)、3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-0-ベンジル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物214)、3,4-ジヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物215)、3-アセトキ シ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物216)、3-ベンゾ イルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物217)、 3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(*B-D-ガ*ラクト ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 218).

【0096】3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物219)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物220)、3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物221)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物222)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物223)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロ

キシ-7-(8-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物224)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物225)、3-ウンデカニ ルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物226)、 【0097】3-シクロヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物227)、3-(シス-4-メチルシクロヘキ シルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物22 8)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物229)、3-(3-ヘキセニ ルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物230)、 3-ゲラニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(B-D-ガラクトピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物23 3-ベンジルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(β-D-ガラク トピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物232)、3-(p-メトキシベンジルオキシ)-4-ヒドロ キシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物233)、3,4-ジヒドロキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物234)、

セチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物235)、3-アセトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物236)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物237)、3-プロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物238)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物239)、3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物240)、

【0098】3-メトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ア

【0099】3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物241)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物242)、3-オクチルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物243)、3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラ

ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物244)、3-ウンデカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物245)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物246)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物247)、

【0100】3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキ シ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラク トピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物248)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物249)、3-ゲラニ ルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガ ラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物250)、3-ベンジルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物251)、3-(p-メ トキシベンジルオキシ)-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物252)、3-ヒドロキシ-4-ベン ジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物25 3)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物254)、

【0101】3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物255)、3-プロピ オニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル -β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物256)、3-メトキシ-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物257)、3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン (化合物258)、3-イソプロポキシ-4-ベンジルオ キシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシル オキシ)-2H-1-ベンソピラン-2-オン(化合物259)、 3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチルβ-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンソピラン-2 -オン(化合物260)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジル オキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物261) · 【0102】3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物262)、3-デカニ

ルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物263)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジ ルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物26 4)、3-シクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物265)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物266)、3-(トラ ンス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物267)、 【0103】3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物268)、3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物269)、3,4-ジベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物270)、3-(p-メ トキシベンジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0 -アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物271)、3-ヒドロキシ-4-ベ ンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクト ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 272)、3-アセトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物273)、3-ベンゾイル オキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-8-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物274)、

【0104】3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物275)、3-メ トキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-8-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン (化合物276)、3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物277)、3-イ ソプロボキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物278)、3-ブトキシ-4-ベンジルオ キシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物27 9)、3-ヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物280)、3-オクチルオ キシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-8-D-

ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物281)

【0105】3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物282)、3-ウ ンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベン ゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン (化合物283)、3-シクロヘキシルオ キシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物284)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオ キシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D -ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン (化合物285)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキ シルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物286)、3-(3-ヘキセニルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物287)、3-ゲラニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-Q-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物288)、

【0106】3,4-ジベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベン ゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物289)、3-(p-メトキシベン ジルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物290)、3,4-ジヒドロキシ-7-(テ トラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物291)、3-アセト キシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物292)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物293)、3-プ ロピオニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物294)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ -7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物295)、3-エトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物296)、

【0107】3-イソプロポキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物297)、3-ブトキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物298)、3-ヘキシルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-

ベンゾピラン-2-オン (化合物299)、3-オクチルオ キシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化 合物300)

【0108】3-デカニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テト ラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物301)、3-ウンデカ ニルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物302)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物303)、3-ア セトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物304)、3-ベンゾイルオキシ-4-ベンジル オキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物30 5)、3-プロピオニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テ トラ-O-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物306)、3-メトキシー 4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラク トピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物307)、

【0109】3-エトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物308)、3-イソプロポキ シ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物309)、3-ブトキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テト ラ-0-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物310)、3-ヘキシルオ キシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガ ラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物311)、3-オクチルオキシ-4-ベンジルオキ シ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物312)、3-デカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物313)、3-ウンデカニルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル-β-D-ガラクト ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 314)

【0110】3-ジクロヘキシルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベングピラン-2-オン(化合物315)、3-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベングピラン-2-オン(化合物316)、3-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-ベンジル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシ

【0111】3-ヒドロキシ-4-メトキシ-7-(β-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合 物322)、3-ヒドロキシ-4-エトキシ-7-(B-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合 物323)、3-ヒドロキシ-4-イソプロポキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物324)、3-ヒドロキシ-4-ブトキシ-7-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物325)、3-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2 -オン(化合物326)、3-ヒドロキシ-4-オクチルオキ シ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物327)、3-ヒドロキシ-4-デカニ ルオキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物328)、3-ヒドロキシ-4-ウンデカニルオキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ) -2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物329)、3-ヒド ロキシ-4-シクロヘキシルオキシ-7-(β-D-グルコピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物33 0).

【0112】3-ヒドロキシ-4-(シス-4-メチルシクロへ キシルオキシ)-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物331)、3-ヒドロキ シ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-7-(β -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物332)、3-ヒドロキシ-4-(3-ヘキセニルオ キシ)-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物333)、3-ヒドロキシ-4-ゲラ ニルオキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物334)、3-ヒドロキシー 4-ベンジルオキシ-7-(β-D-グルコピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物335)、3-ヒドロ キシ-4-(p-メトキシベンジルオキシ)-7-(β-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物336)、3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-B-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物337)、3-アセトキシ-4-エトキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキ

シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物338)、 【0113】3-アセトキシ-4-イソプロポキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物339)、3-アセトキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物34 0)、3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物341)、3-アセトキシ-4-オクチ ルオキシ-7-(テトラ-D-アセチル-β-D-グルコピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物34 2)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物343)、3-アセトキシ-4-ウンデ カニルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物34 4)、3-アセトキシ-4-シクロヘキシルオキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物345)、

【0114】3-アセトキシ-4-(シス-4-メチルシクロへキシルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物346)、3-アセトキシ-4-(トランス-4-メチルシクロへキシルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物347)、3-アセトキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物348)、3-アセトキシ4-ゲラニルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物349)、3-アセトキシ-4-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベングピラン-2-オン(化合物349)、3-アセトキシ-4-( $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベングピラン-2-オン(化合物350)、

【0115】3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テ トラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物351)、3-ベンゾイル オキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 352)、3-ベンゾイルオキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物353)、3-ベンゾイルオキ シ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-0-グル コピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物354)、3-ベンゾイルオキシ-4-ブトキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物355)、3-ベンゾイル オキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物356)、3-ベンゾイルオキシ-4-オクチルオ キシ-7-(テトラ-D-アセチル-β-D-グルコピラノシルオ

キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物357)、3-ベンゾイルオキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物358)、

【0116】3-ベンゾイルオキシ-4-ウンデカニルオキ シ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物359)、3-ベ ンゾイルオキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物360)、3-ベンゾイルオキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-8-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 361)、3-ペンゾイルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物362)、3-ベンゾ イルオキシ-4-(p-メトキシベンジルオキシ)-7-(テトラ -0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物363)、3-プロピオニル オキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 364)、3-プロピオニルオキシ-4-エトキシ-7-(テト ラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物365)、

【0117】3-プロピオニルオキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物366)、3-プロピ オニルオキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル -β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物367)、3-プロピオニルオキシ-4-オク チルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-グルコピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物36 8)、3-プロピオニルオキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物369)、3-プロピ オニルオキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル -β-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物370)、3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-O-ベンゾイル-β-D-グルコピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物371)

【0118】3-アセトキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物372)、3-アセトキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物373)、3-アセトキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物374)、3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物375)、3-アセトキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ

ルーβ-D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物376)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物377)、3-アセトキシ-4-ウンデカニルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物378)、3-アセトキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物379)、3-アセトキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-グルコピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物380)、

【0119】3-アセトキシ-4-(p-メトキシベンジルオ キシ)-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-グルコピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物38 3-ヒドロキシ-4-メトキシ-7-(α-D-マンノピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物38 3-ヒドロキシ-4-エトキシ-7-(α-D-マンノピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物38 3)、3-ヒドロキシ-4-イソプロポキシ-7-(α-D-マンノ ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 384)、3-ヒドロキシ-4-ブトキシ-7-(α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 385)、3-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物386)、3-ヒドロキシ-4-オクチルオキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2 -オン(化合物387)、3-ヒドロキシ-4-デカニルオキ シ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物388)、3-ヒドロキシ-4-ウンデ カニルオキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1 -ベンゾピラン-2-オン(化合物389)、3-ヒドロキシ -4-シクロヘキシルオキシ-7-(α-D-マンノピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物390)、 【0120】3-ヒドロキシ-4-(シス-4-メチルシクロへ

ラン-2-オン (化合物397)、3-アセトキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物398)、3-ア・セトキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物399)、3-アセトキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物400)、

【0121】3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物401)、3-アセトキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノビ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物4. 02)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾ ピラン-2-オン(化合物403)、3-アセトキシ-4-ウン デカニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4 04)、3-アセトキシ-4-シクロヘキシルオキシ-7-(テ. トラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1 ーベンゾピラン-2-オン(化合物405)、3-アセトキシ -4-(シス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-7-(テトラ-0 -アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物406)、3-アセトキシ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシルオキシ)-7-(α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物407)、3-アセトキシ-4-(3-ヘキセニルオキ シ)-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物408)、3-ア セトキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物409)、

【0122】3-アセトキシ-4-(p-メトキシベンジルオ キシ)-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物410)、3 -ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチ ル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物411)、3-ベンゾイルオキシ-4-メト キシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオ キシ)-2H-1-ペンゾピラン-2-オン(化合物412)、3-ベンゾイルオキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチルα-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物413)、3-ベンゾイルオキシ-4-イソプ ロポキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物41 4)、3-ベンゾイルオキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-ア セチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物415)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノビ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4

【0123】3-ベンゾイルオキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物421)、3-ベンゾイ ルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物422)、3-ベンゾイルオキシ-4-(p-メト キシベンジルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マン ノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物423)、3-プロピオニルオキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H -1-ベンゾピラン-2-オン(化合物424)、3-プロピオ ニルオキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マ ンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物425)、3-プロピオニルオキシ-4-イソプロボキ シ-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物426)、3-プ ロピオニルオキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-アセ チル-α-D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物427)、3-プロピオニルオキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-α-D-マンノピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物4 28)、3-プロピオニルオキシ-4-(3-ヘキセニルオキ シ)-7-(テトラ-O-アセチル-α-D-マンノピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物429)、

【0124】3-プロピオニルオキシ-4-グラニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物430)、3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物431)、3-アセトキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物432)、3-アセトキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物43)、3-アセトキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン・2-オン (化合物434)、3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイルー $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン・2-オン (化合物435)、

3-アセトキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物436)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物437)、3-アセトキシ-4-ウンデカニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -D-マンノピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物438)、3-アセトキシ-4-(3-0-ベンゾイル- $\alpha$ -0-マンノピラノシルオキシ)-3-(テトラ-0-ベンゾイル- $\alpha$ -0-マンノピラノシルオキシ)-3-アセトキシ-3-(化合物439)、3-アセトキシ-3-(化合物439)、3-アセトキシ-3-アセトキシ-3-ア・3-ア・3

【0125】3-アセトキシ-4-(p-メトキシベンジルオ キシ)-7-(テトラ-0-ベンゾイル-α-D-マンノピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物44 1)、3-ヒドロキシ-4-メトキシ-7-(β-D-ガラクトピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4 42)、3-ヒドロキシ-4-エトキシ-7-(β-D-ガラクトピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 443)、3-ヒドロキシ-4-イソプロポキシ-7-( $\beta$ -D-ガ ラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物444)、3-ヒドロキシ-4-ブトキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物445)、3-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物446)、3-ヒドロキシ-4-オクチル オキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベ ンゾピラン-2-オン(化合物447)、3-ヒドロキシ-4-デカニルオキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物448)、3-ヒドロ キシ-4-ウンデカニルオキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物44 9)、3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシルオキシ-7-(β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物450)、

【0126】3-ヒドロキシ-4-(シス-4-メチルシクロへキシルオキシ)-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2 H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物451)、3-ヒドロキシ-4-(トランス-4-メチルシクロへキシルオキシ)-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物452)、3-ヒドロキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物453)、3-ヒドロキシ-4-ゲラニルオキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物454)、3-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシ-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物455)、3-ヒドロキシ-4-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-7-( $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ

 $\nu$ -2-オン (化合物456)、3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物457)、3-アセトキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物458)、3-アセトキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物459)、3-アセトキシ-4-ブトキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物460)、

【0127】3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テト ラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物461)、3-アセトキシー 4-オクチルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラク トピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合 物462)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テト ラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物463)、3-アセトキシ-4-ウンデカニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガ ラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物464)、3-アセトキシ-4-シクロヘキシルオ キシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物46 5)、3-アセトキシ-4-(シス-4-メチルシクロヘキシル オキシ)-7-(テトラ-D-アセチル-β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物46 6)、3-アセトキシ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキ シルオキシ)-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラ ノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4 67)、3-アセトキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テ トラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物468)、3-アセトキ シ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化 合物469)、3-アセトキシ-4-(p-メトキシベンジル オキシ)-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノシ ルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物47 0)、

【0128】3-ベンゾイルオキシ-4-ヒドロキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物471)、3-ベンゾイルオキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物472)、3-ベンゾイルオキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物473)、3-ベンゾイルオキシ-4-イソプロポキシ-7-(テトラ-0-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物474)、3-ベンゾイルオキシ-4-ブトキシ-

7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物475)、3-ベンゾイルオキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-アセ チル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピ ラン-2-オン(化合物476)、3-ベンゾイルオキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-D-アセチル-β-D-ガラクト ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物 477)、3-ベンゾイルオキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-D-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物478)、3-ベンゾ イルオキシ-4-ウンデカニルオキシ-7-(テトラ-0-アセチ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物479)、3-ベンゾイルオキシ-4-(3 -ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラ クトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化 合物480)、

【0129】3-ベンゾイルオキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物481)、3-ベンゾ イルオキシ-4-ベンジルオキシ-7-(テトラ-0-アセチルβ-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物482)、3-ベンゾイルオキシ-4-(p-メトキシベンジルオキシ)-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オ ン(化合物483)、3-プロピオニルオキシ-4-メトキ シ-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオ キシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物484)、3-プロピオニルオキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-アセチル -β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物485)、3-プロピオニルオキシ-4-イ ソプロポキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピ ラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物4 86)、3-プロピオニルオキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2出-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物487)、3-プロピ オニルオキシ-4-オクチルオキシ-7-(テトラ-0-アセチル -β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ペンゾピラン-2-オン(化合物488)、3-プロピオニルオキシ-4-(3-ヘキセニルオキシ)-7-(テトラ-0-アセチル-β-D-ガラク トピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合 物489)、3-プロピオニルオキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシルオキ シ)-2ル-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物490)、 【0130】3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-ベ

【0130】3-アセトキシ-4-メトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物491)、3-アセトキシ-4-エトキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物492)、3-アセトキシ-4-イソプロボキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベン

ゾピラン-2-オン(化合物493)、3-アセトキシ-4-ブ トキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノ シルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物49 4)、3-アセトキシ-4-ヘキシルオキシ-7-(テトラ-0-ベ ンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベン ゾピラン-2-オン(化合物495)、3-アセトキシ-4-オ クチルオキシ-7-(テトラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクト ピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物 496)、3-アセトキシ-4-デカニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物497)、3-アセトキシー 4-ウンデカニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物498)、3-アセトキシ-4-(3-ヘキセニルオキ シ)-7-(テトラ-O-ベンゾイル-β-D-ガラクトピラノシル オキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(化合物499)、 3-アセトキシ-4-ゲラニルオキシ-7-(テトラ-0-ベンゾイ ル-β-D-ガラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラ ン-2-オン(化合物500)、3-アセトキシ-4-(p-メト キシベンジルオキシ)-7-(テトラ-0-ベンゾイル-β-D-ガ ラクトピラノシルオキシ)-2H-1-ベンゾピラン-2-オン (化合物501)

【0131】また、これらの生理学的に許容される塩も本発明に含まれる。ここでいう生理学的に許容される塩とは、例えば上記に示される化合物のアルカリ付加塩であり、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、無毒性のアミン塩等の無毒の塩が挙げられる。これは公知の方法により製造出来、これらの生理学的に許容される塩も本発明中に含まれる。

【0132】本発明化合物を有効成分とする糖尿病治療 剤は、経口又は非経口投与(例えば静脈内投与、皮下投 与、経皮投与又は直腸内投与等)することが出来、投与 に際してはそれぞれの投与法に適した製剤形態に調製す ることが出来る。かかる製剤は、その用途に応じて錠 剤、カプセル剤、顆粒剤、細粒剤、散剤、トローチ剤、 舌下錠、坐剤、軟膏剤、注射剤、乳剤、懸濁剤、シロッ プ剤等の製剤形態に調製することが出来る。

【0133】これらの調製に際しては、例えばこの種の 薬剤に通常使用されている無毒の賦形剤、結合剤、崩壊 剤、滑沢剤、保存剤、酸化防止剤、等張化剤、緩衝剤、 コーティング剤、矯味剤、溶解補助剤、基剤、分散剤、 安定化剤、着色剤等の添加剤を使用して公知の方法によ り製剤化することが出来る。

【0134】前記使用し得る無毒性の添加剤の具体例を 以下に列挙する。賦形剤としては、でんぷん及びその誘 導体(デキストリン、カルボキシメチルスターチ等)、 セルロース及びその誘導体(メチルセルロース、ヒドロ キシプロピルメチルセルロース等)、糖類(乳糖、白 等、ブドウ糖等)、ケイ酸及びケイ酸塩類(天然ケイ酸 アルミニウム、ケイ酸マグネシウム)、炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム 等)、水酸化アルミニウム・マグネシウム、合成ヒドロタルサイト、ポリオキシエチレン誘導体、モノステアリン酸グリセリン、モノオレイン酸ソルビタン等が挙げられる。

【0135】結合剤としては、でんぷん及びその誘導体 (アルファー化デンプン、デキストリン等)、セルロース及びその誘導体 (エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等)、アラビアゴム、トラガント、ゼラチン、糖類 (ブドウ糖、白糖等)、エタノール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0136】崩壊剤としては、でんぶん及びその誘導体(カルボキシメチルスターチ、ヒドロキシプロピルスターチ等)、セルロース及びその誘導体(カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等)、炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム等)、トラガント、ゼラチン、寒天等が挙げられる。

【0137】滑沢剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、タルク、ケイ酸及びその塩類(軽質無水ケイ酸、天然ケイ酸アルミニウム等)、酸化チタン、リン酸水素カルシウム、乾燥水酸化アルミニウムゲル、マクロゴール等が挙げられる。

【0138】保存剤としては、パラオキシ安息香酸エステル類、亜硫酸塩類(亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム等)、リン酸塩類(リン酸ナトリウム、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム等)、アルコール類(クロロブタノール、ベンジルアルコール等)、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、フェノール、クレゾール、クロロクレゾール、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸グリセリン、糖類等が挙げられる。

【0139】酸化防止剤としては、亜硫酸塩類(亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等)、ロンガリット、エリソルビン酸、L-アスコルビン酸、システイン、チオグリセロール、ブチルヒドロキシアニゾール、ジブチルヒドロキシトルエン、没食子酸プロピル、アスコルビン酸パルミテート、d1-α-トコフェロール等が挙げられる。

【0140】等張化剤としては、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、デキストリン、グリセリン、ブドウ糖等が挙げられる。緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、塩酸、ホウ酸、リン酸塩(リン酸水素ナトリウム等)等が挙げられる。

【0141】コーティング剤としては、セルロース誘導体(ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレー

ト等)、セラック、ポリビニルピロリドン、ポリビニル ピリジン類 (ポリ-2-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニル-5 -エチルピリジン等)、ポリビニルアセチルジエチルア ミノアセテート、ポリビニルアルコールフタレート、メ タアクリレート・メタアクリル酸共重合体等が挙げられ る。

【0142】矯味剤としては、糖類(ブドウ糖、白糖、 乳糖等)、サッカリンナトリウム、糖アルコール類等が 挙げられる。溶解補助剤としては、エチレンジアミン、 ニコチン酸アミド、サッカリンナトリウム、クエン酸、 クエン酸塩類、安息香酸ナトリウム、石鹸類、ポリビニ ルピロリドン、ポリソルベート類、ソルビタン脂肪酸エ ステル類、グリセリン、ポリプレングリコール、ベンジ ルアルコール等が挙げられる。

【0143】基剤としては、脂肪類(豚脂等)、植物油 (オリーブ油、ゴマ油等)、動物油、ラノリン酸、ワセ リン、パラフィン、ロウ、樹脂、ベントナイト、グリセ リン、グリコール油、高級アルコール類(ステアリルア ルコール、セタノール等)等が挙げられる。分散剤とし て、アラビアゴム、トラガント、セルロース誘導体(メ チルセルロース等)、ステアリン酸ポリエステル類、セ スキオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸アルミニ ウム、アルギン酸ナトリウム、ポリソルベート類、ソル ビタン脂肪酸エステル類等が挙げられる。最後に安定化 剤としては、亜硫酸塩類(亜硫酸水素ナトリウム等)、 窒素、二酸化炭素等が挙げられる。

【0144】また、かかる製剤中における本発明化合物 の含有量は、その剤型に応じて異なるが、一般に0.0 1~100重量%の濃度で含有していることが望まし い。本発明の糖尿病治療剤の投与量は、対象とする人間 をはじめとする温血動物の種類、症状の軽重、医師の判 断等により広範囲に変える事が出来るが、一般に有効成 分として、経口投与の場合、体重1kg当たり1日に 0.01~200mg、好ましくは、0.01~50m g、より好ましくは0.05~10mg、非経口投与の 場合、体重1kg当たり1日に0.01~10mg、好 ましくは0.01~5mg投与することが好ましい。ま た、上記投与量は1日1回又は数回に分けて投与するこ とが出来、患者の症状の軽重、医師の診断に応じて適宜 変えることが出来る。

### [0145]

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明 するが、もとより本発明はこれら実施例に限定されるも のではない。

【0146】(実施例1) マウス急性毒性試験 本実施例は、本発明化合物の安全性を確認するため行っ たものである。以下に試験方法を説明する。

試験方法:マウス用胃ゾンデを用いて化合物5、108 ~138, 215~245, 322~344, 442~ 470の各7-グリコシロキシベンゾピラン誘導体の1

000及び2000mg/kgを1群5匹のマウス(I CR系雄性 体重20~25g) に強制経口投与した。 経口投与後、ケージ内にて7日間飼育し、死亡動物の有 無及び一般状態を観察し、観察終了時のマウスの生存率 より50%致死量(LD<sub>50</sub>:mg/kg)を推定した。 この結果、試験した全ての7-グリコシロキシベンゾピ ラン誘導体の $LD_{50}$ は2000mg/kg以上であり、 本発明化合物は極めて安全性が高いことが判明した。 【0147】(実施例2) ストレプトゾトシン糖尿病

モデルによる薬効試験

本実施例は、本発明化合物の糖尿病治療作用を確認する ために行った。ストレプトゾトシン糖尿病モデルは、従 来より一般的に糖尿病治療薬の効力評価に用いられてい る病態動物モデルである(新薬開発のための動物利用集 成、419-422頁、R&Dプランニング、1985

【0148】以下に試験方法を説明する。6週齢の雄性 SD系ラット(1群6匹)の尾静脈にストレプトゾトシ ンを1回投与することにより糖尿病を惹起した。本発明 化合物は、0.5%メチルセルロース水溶液(MC)に 懸濁し、100mg/5m1/kgをストレプトゾトシ ン(STZ)投与の1時間前に経口投与し、その翌日よ り1日1回13日間連続経口投与した。最終投与の翌日 に50%グルコース水溶液(10ml/kg)を経口投 与し、経時的に血糖値(mg/d1)を測定(o-トル イジン・ホウ酸) した。

【0149】尚、正常対照群としてSTZを投与せずに 0.5%MCを投与した群、病態対照群としてSTZを 投与してO.5%MCを投与した群及び陽性対照群とし てSTZを投与してニコチン酸アミド(50mg/k g)を投与した群を設けた。ニコチン酸アミドはSTZ 糖尿病モデルに対して有効であることが報告されている (新薬開発のための動物利用集成、419-422頁、 R&Dプランニング, 1985年)。

【0150】糖尿病は糖代謝能力が低下し高血糖を呈す る疾患である。本実施例においてはグルコース投与1時 間後に血糖値のピークを認めるが、病態対照群では最高 血糖値が390mg/dlであり、正常対照群では最高 血糖値は170mg/dlであった。病態対照群の最高 血糖値は正常対照群のそれと比較して約2倍を示し、病 態対照群では糖代謝能力の低下が認められた。本発明化 合物の活性は、式1により病態対照群の血糖値に対する 抑制率(%)を算出し表1に示した。

[0151]

【数1】

(式1)

抑制率(%)=〔1-(本発明化合物又は陽性対照群の 最高血糖値-正常対照群の最高血糖値)/(病態対照群 の最高血糖値-正常対照群の最高血糖値)〕×100 [0152]

# 【表1】

化合物No	抑制率 (%)	化合物No.	抑制率 (%)
化合物6 化合物8 化合物9 化合物10 化合物17 化合物112 化合物115 化合物115 化合物117	3 9. 7 4 2. 1 4 8. 6 4 8. 9 4 5. 6 3 7. 8 3 5. 6 3 9. 5 3 6. 3 3 7. 9	化合物NO. 化合物383 化合物385 化合物386 化合物387 化合物443 化合物445 化合物446 化合物449	抑制率 (%) 35.6 39.5 38.2 34.9 40.3 38.4 41.9 39.5 34.0
化合物222 化合物224 化合物322 化合物322 化合物324 化合物326 化合物327 化合物334	40. 2 41. 9 37. 7 40. 3 45. 3 49. 2 45. 9 38. 6		

【0153】表1に示すように本発明化合物は病態対照 群に比較して血糖値の低下が認められ、糖代謝能力が改 善されていた。本実施例により本発明化合物は糖尿病に 対して有用であることが明らかである。

#### [0154]

(実施例4) (5%散剤)

化合物 8 5 0 m g 乳糖 9 5 0 m g

1000mg

乳鉢で、化合物8の結晶を粉砕し、それに乳糖を添加し 乳棒で粉砕しながら充分混合し5%散剤とした。

### [0155]

(実施例5) (5%散剤)

化合物 3 2 6 5 0 m g 乳糖 9 5 0 m g

1000mg

実施例4と同様の方法で5%散剤を製造した。 【0156】

### (実施例6) (10%顆粒)

	( =
化合物 10	300mg
乳糖	2000mg
でんぷん	670mg
ゼラチン	30mg

3000mg

乳鉢内で、化合物10を等量のでんぶんと混合粉砕した。これに乳糖、でんぶんの残分を加え混合した。別にゼラチン30mgに精製水1mlを加えて、加熱溶解し冷後かき混ぜながらこれにエタノール1mlを加えゼラチン液としたものを調製し先の混合物にゼラチン液を添加練合し造粒した後、乾燥して整粒した。

# [0157]

(実施例7) (10%顆粒)

化合物 3 2 6	300mg
乳糖	2000mg
でんぷん	670mg
ゼラチン	30mg
	_

3000mg

実施例6と同様の方法で10%顆粒を製造した。 【0158】

(実施例8) (5mg錠)	
化合物 1 0	$5 \mathrm{mg}$
乳糖	6 2 m g
でんぷん	30mg
タルク	$2 \mathrm{mg}$
ステアリン酸マグネシウム	1 mg

# 100mg/錠

乳鉢内で上記配合の20倍量の化合物を用いて5mg錠 剤の製造をした。100mgの化合物10の結晶を粉砕 し、それに乳糖及びでんぷんを加え混合した。10%で んぷんのりをこの配合体に加え練合し造粒した。乾燥 後、タルク及びステアリン酸マグネシウムを混合し常法 により打錠した。

### (実施例10)(20mg錠)

化合物445 20	
6%ヒドロキシプロピルセルロース乳糖 75	m g
ステアリン酸タルク 2	m g
バレイショデンプン 3	m g

上記記載の10倍量を用いて、20mg錠剤を製造した。すなわち、ヒドロキシプロピルセルロース6gを適量のエタノールに溶解し、これに乳糖94gを添加して練合した。少し乾燥した後、60号ふるいにて整粒し、6%ヒドロキシプロピルセルロース乳糖とした。またステアリン酸マグネシウムとタルクを1:4の割合で混合

## (実施例11) (20mg錠)

化合物112	20 m g
6%ヒドロキシプロピルセルロース乳糖	75 mg
ステアリン酸タルク	2 m g
バレイショデンプン	3 m g

実施例10と同様の方法で20mg錠を製造した。 【0162】

#### (9102) (実施例12) (25mg錠)

化合物117	$25  \mathrm{mg}$
乳糖	122mg
カルポキシメチルスターチ	50mg
タルク	2 m g
ステアリン酸マグネシウム	1 m g

## 200mg/錠

乳鉢内で上記化合物の各々10倍量を用いて25mg錠 剤を製造した。すなわち、乳鉢内で250mgの化合物 117の結晶を粉砕し、それに乳糖を加えながら充分混 合した。カルボキシメチルスターチに適量の精製水を加 え、上記の混合物に添加練合し造粒した。乾燥後、タル ク及びステアリン酸マグネシウムを混合し、常法により

### [0159]

(美胞例)(5mg錠)	
化合物 4 4 3	5 mg
乳糖	62mg
でんぷん	30mg
タルク	$2 \mathrm{mg}$
ステアリン酸マグネシウム	1 mg

#### 100mg/錠

実施例8と同様の方法で5mg錠を製造した。 【0160】

### 100mg/錠

しステアリン酸タルクとした。化合物444、6%ヒドロキシプロピルセルロース乳糖、ステアリン酸タルク、バレイショデンプンをよく混合し、常法により打錠した。

[0161]

100mg/錠

打錠した。

[0163]

(実施例13) (25mg錠)

25 mg
122mg
50mg
2mg
1 m g

200mg/錠

実施例12と同様の方法で25mg錠を製造した。 【0164】

300mg

30mg

2000mg 670mg

3000mg

(10mgカブセル剤)
300mg
2000mg
670mg
$30\mathrm{mg}$

3000mg

実施例6と同様の方法で顆粒を製造し、該顆粒100mgづつをカプセルに充填した。

[0165]

化合物9(Na塩)

ポリエチレングリコール400

(実施例16)(0.1%注射剤)

ポリソルベート80

注射用蒸留水

10 mg

[0166]

3 m 1

0.01ml

全量が10mlとなるように加えた。

ポリエチレングリコール400とポリソルベート80の 混合液に化合物3を溶解し、これに注射用蒸留水を徐々 に加え全量を10mlとし、無菌的にアンプルに充填し た。

[0167]

# 10ml

【発明の効果】本発明は、7-グリコシロキシベンゾビラン誘導体及びその生理学的に許容される塩を有効成分とする優れた糖代謝能改善作用を有する、安全性に優れた糖尿病治療剤を提供できる。

(実施例15) (10mgカブセル剤)

実施例6と同様の方法で顆粒を製造し、該顆粒100m

化合物116

乳糖

でんぷん ゼラチン

gづつをカプセルに充填した。